UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES.

N° d'Enregistrement : 1

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur de l'université de Strasbourg

(*Mention Sciences*)

par

M. Léon BOISSELET

Chef de travaux à la Faculté des Sciences

Le 13 Novembre 1920

1re Thèse: Contribution à la fabrication industrielle de l'azotate d'ammonium.

2e Thèse: Proposition donnée par la Faculté.

Président: *M. P. Th. MULLER*

Examinateurs: *MM. H. GAULT, L. HACKSPILL*

STRASBOURG

IMPRIMERIE CH. HAUSS & FILS, RUE KNOBLOCH 22 & 24

1920.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES.

N° d'Enregistrement : 1

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur de l'université de Strasbourg

(*Mention Sciences*)

par

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

M. Léon BOISSELET

Chef de travaux à la Faculté des Sciences

1re Thèse: Contribution à la fabrication industrielle de l'azotate d'ammonium.

2e Thèse: Proposition donnée par la Faculté.

Président: *M. P. Th. MULLER*

Examinateurs: *MM. H. GAULT, L. HACKSPILL*

STRASBOURG

IMPRIMERIE CH. HAUSS & FILS, RUE KNOBLOCH 22 & 24

1920.

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES.

Doyen:

M. BATAILLON E. . . . *Professeur de Biologie Générale.*

Professeurs:

MM. DENJOY A. . . . . *Mathématiques générales*
VALIRON G. . . . . *Calcul différentiel et intégral*
VILLAT H. . . . . *Mécanique*
FRÉCHET M. . . . . *Analyse supérieure*
ESCLANGON E. . . . *Astronomie*
WEISS P. . . . . *Physique générale*
OLLIVIER H. . . . . *do.*
ROTHÉ E. . . . . *Physique du Globe*
MULLER P. . . . . *Chimie générale et Chimie physique*
HACKSPILL L. . . . *Chimie minérale*
GAULT H. . . . . *Chimie organique*
TOPSENT E. . . . . *Zoologie et Anatomie comparée*
HOUARD C. . . . . *Botanique*
TERROINE E. . . . . *Physiologie générale*
DE LAPPARENT J. . *Pétrographie*
GIGNOUX M. . . . . *Géologie et Paléontologie*

Secrétaire:

M. RENARD A.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A M. J. L. PFEIFFER

Témoignage d'affection
et de reconnaissance.

A MESSIEURS

P. TH. MULLER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE DE STRASBOURG

GAULT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

HACKSPILL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A LA FABRICATION INDUSTRIELLE DE L'AZOTATE D'AMMONIUM.

I.

La question de l'azote.

L'azotate d'ammonium occupe une place particulièrement importante parmi les composés industriels de l'azote, parcequ'il présente une très haute teneur en azote. Avec 34,72 % d'azote il surpasse de beaucoup les autres composés industriels de l'azote qui en contiennent respectivement:

Le salpêtre du Chili	16,83 %
Le salpêtre de Norvège	13,5 %
Le sulfate d'ammonium	21,2 %
Le cyanamide de calcium téchnique	20—24 %.

Cette haute teneur en azote rend l'azotate d'ammonium particulièrement susceptible d'application aux matières explosives: dynamites, amorceurs (Initialsprengstoffe) etc.

En effet presque tous les explosifs contiennent de l'azote (Il n'y a guère d'exception que pour les explosifs contenant du chlorate et du perchlorate). Il est le constituant typique des explosifs. Ceci à cause de la propriété remarquable qu'à cet élément. Il forme avec d'autres éléments des combinaisons instables qui peuvent être facilement décomposées sous l'influence d'actions mécaniques ou chimiques.

Avec hydrogène l'azote forme NH_3, N_3H etc., avec l'oxygène HNO_3 C=N-OH etc. NH_4NO_3 est non seulement une combinaison de l'azote avec l'hydrogène (NH_3), mais encore avec l'oxygène (HNO_3). La fabrication de NH_4NO_3 est donc doublement liée à la question de l'azote, qui est maintenant dans une phase de vif déve-

loppement. On entend par question de l'azote les tentatives que fait l'industrie chimique pour combiner l'azote de l'air à d'autres éléments et le rendre ainsi utilisable. Ces applications datent d'une dizaine d'années et ont atteint un grand développement quand les quantités d'azote exigées par l'industrie et l'agriculture se sont accrues et que les sources naturelles autrefois seule utilisées n'ont plus été suffisantes.

Comme composé de l'azote et de l'oxygène, il n'y avait pour ainsi dire que le salpêtre du Chili. L'azote combiné à l'hydrogène provenait presque entièrement de la houille et était fourni par les usines à gaz et les cokeries.

Malgrè les dénégations de l'industrie du Chili, il est à prévoir que dans une espace de temps plus ou moins rapproché le salpêtre du Chili fera défaut. Les usines à gaz et les cokeries dépendent pour leur production d'azote combiné des quantités de gaz et de coke demandés.

Partout on s'est efforcé de trouver une solution pour la question de l'azote. Aujourd'hui la solution est trouvée en principe et bientôt on ne dépendra plus ni du Chili ni de la houille, car on pourra utiliser directement l'azote de l'air. Les anciens fournisseurs d'azote ne cesseront naturellement pas de fournir, mais sans doute l'augmentation de la production provoquera une baisse des prix. Les sources d'azote sont à l'heure actuelle pour NH_3:

1. Les usines à gaz,
2. Les cokeries,
3. L'ammoniaque synthétique (Procédé Claude; Bad. Anilin- und Sodafabrik),
4. NH_3 provenant de cyanamide de calcium,
5. NH_3 provenant d'azoture d'aluminium (Serpek);

pour HNO_3:

1. Le salpêtre de Chili,
2. L'azote de l'air à l'aide de l'électricité,
3. Les gaz se dégageant des moteurs à gaz (Häusser),
4. La nitrification de l'ammoniaque.

Dans ce travail nous avons recherché une méthode de préparation de l'azotate d'ammonium et utilisé comme matière première le salpêtre de Norvége.

II.

Propriétés de l'azotate d'ammonium.

L'azotate d'ammonium a déjà été préparé par Glauber et décrit sous le nom de nitrum flammans. Il se présente sous quatre formes cristallines: 2 ortho-rhombiques, une rhomboédrique et une cubique et passe de l'une à l'autre aux différentes températures. Le sel ordinaire ortho-rhombique a d'après différents auteurs pour poids spécifique 1,64 à 1,79 (d'après Schiff 1,701, d'après Kopp 1,707 etc.) Le point de fusion est environ 166°, d'après Grossmann 152°, d'après Berthelot environ 152°, d'après Pickening de 165 à 166°, d'après Veley l'azotate d'ammonium commence à fondre à 150°, d'après Smith à 145° et devient de 153 à 160° un liquide clair. Lorsque le sel n'est pas pur, il est hygroscopique et la détermination du point de fusion est incertaine. Il tombe en déliquescence dans l'air humide. $NH_4\ NO_3$ fondu se décompose à partir de 185°, d'après Grossmann à 210° en N_2O et H_2O

$$NH_4\ NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\ H_2O$$

en dégageant 29,5 Cal. En faisant croître la température au-dessus de 200°, il se sublime du sel non décomposé. Quand on chauffe rapidement la décomposition peut être explosive (d'après Grossmann à 300°), surtout si $NH_4\ NO_3$ est accompagné de matières oxydables. Mélangé avec du charbon, il explose à 170°. Le point de fusion et de décomposition reste invariable quand on abaisse la pression à 10 mm de mercure. D'après Berthelot quand on élève progressivement la température entre 200 et 300° la décomposition devient plus vive sans toutefois qu'on puisse signaler une température fixe. L'équilibre dépend de la quantité de sel employé et de la proportion de HNO_3 libre. Un excès d'ammoniaque obtenu par l'introduction d'oxydes basiques ne peut pas arrêter complétement la réaction. L'équilibre est atteint dans tous les cas après un chauffage de 13 à 14 heures. La quantité de protoxyde d'azote est toujours moindre que la quantité théorique parcequ'une petite quantité de sel non décomposé se sublime. On peut même sublimer le sel sans grande

décomposition et d'après l'opinion de Berthelot sans qu'il se dissocie quand on l'introduit fondu dans une capsule recouverte d'un papier filtre et entourée d'un cylindre de papier. Si l'on chauffe avec de grandes précautions sur un bain de sable à une température inférieure de 190 à 200°, le sel se sublime en cristaux qui se déposent sur les parois de la capsule ou sur le papier à filtrer (et le pénétrant en partie). La chaleur de décomposition est environ 46 Cal. La présence de CH_3, COOH détermine (selon C. O. Weber) des inflammations par oxydation quand ou concentre la solution aqueuse. Le sel fondu oxyde la plupart des métaux. Si l'on jette de l'azotate d'ammonium sur une plaque portée au rouge, il détone en donnant une flamme jaune et mettant H_2O, N_2, NO en liberté. Selon Lobry de Bruyn on peut faire exploser NH_4NO_3 avec du fulminate de mercure. Une addition de substance qui est déjà en elle même explosible augmente la brisance.

La chaleur de neutralisation de NH_3 et HNO_3 en solution étendue est 12,3 à 12,5 Cal.

NH_4NO_3 desséché absorbe non seulement des vapeurs de HNO_3 mais de l'ammoniaque gazeux formant dans le premier cas du sel acide $NH_4NO_3 + HNO_3$. En chauffant avec de l'acide azotique fumant Ditte oblint $2\,HNO_3$, $5\,NH_4NO_3$. D'après E. Divers et M. Raoult 100 gr. de sel séché absorbent sous 760 mm de Hg aux différentes températures les quantités d'ammoniac suivantes :

Temp. °C	NH_3 gazeux	Etat physique
— 10	42,50 gr	liquide
0	35,00 gr	„
+ 12	33,00 gr	„
+ 18	21,50 gr	„
+ 28	23,50 gr	solide
+ 29	20,90 gr	„
+ 30,5	17,50 gr	„
+ 40,5	6,00 gr	„
+ 79,0	0,50 gr	„

La solubilité de l'azotate d'ammonium dans H_2O est grande. 100 gr d'eau dissolvent à

0°	118 gr
12°	153 gr
25°	214 gr
30°	242 gr
40°	297 gr
50°	344 gr
60°	421 gr
70°	499 gr
80	580 gr
90°	740 gr
100°	871 gr

d'azotate d'ammonium. En même temps il y a une absorption de chaleur, c'est pourquoi on emploie ce sel pour faire des mélanges réfrigérants. En diluant 6 parties de $NH_4 NO_3$ dans 10 parties d'eau de + 13,6° la température tombe à — 13,6°, donc de 27,2°. Quand la température au début est 0°, elle ne s'abaisse qu'à — 16,7°, parceque cettte température est le point de congélation de la solution aqueuse (Rüdorff).

La chaleur de dissolution (Lösungswärme) l_0 est

$$92{,}25 - 1{,}737\ p + 0{,}04026\ p^2$$

pour le pourcentage p = 3,04 à 20,00

$$89{,}\ldots + 0{,}985\ p + 0{,}0165\ p^2$$

pour le pourcentage p = 20,00 à 40,00

(rapporté à 100 gr d'eau).

La chaleur spécifique de la solution (K) est:

$$0{,}9335 - 0{,}00618\ p$$

pour p = 3,04 à 20,00

$$0{,}7925 + 0{,}008555\ p + 0{,}0002575$$

pour p = 20,00 à 40,00

L'abaissement du point de congélation est:

P	$\triangle$	$\triangle/P$
2	— 0,83°	0,415°
5	— 2,03°	0,406°
6	— 2,4°	0,400°
10	— 3,85°	0,385°
12	— 4,55°	0,379°
20	— 6,9°	0,345°
30	— 9,35°	0,312°
40	— 11,75°	0,294°
50	— 13,6°	0,272°
60	— 15,6°	0,260°
70,24	— 17,4°	0,248°

P = gr de substance dans 100 gr d'eau
$\triangle$ = Depression cryoscopique.

En broyant ensemble de l'azotate d'ammonium avec du sel de Glauber, on obtient un abaissement de température d'environ 20°, avec du phosphate de soude d'environ 18°, avec du carbonate de soude d'environ 25°.

Gerlach donne cette table pour la densité des solutions de NH_4NO_3.

Densité à 15°	Pourcentage
1,0000	0
1,0425	10
1,0860	20
1,1310	30
1,1790	40
1,2300	50
1,2835	60

La solution aqueuse d'azotate d'ammonium absorbe l'ammoniac presque comme l'eau. Une solution de 74,10 parties de NH_4NO_3 dans 53,40 gr d'eau absorbe 63,75 gr d'ammoniac en dégageant pour chaque gramme de NH_3 48,3 cal. Il résulte une dissolution de densité 1,275. L'alcool absolu ne dissout que 3,8 % en poids à 25°, à l'ébulition 100 %. L'alcool méthylique dissout à

18,5° 16,3 % en poids. Dans l'acétone NH_4NO_3 est difficilement soluble. Nitrum flammans se forme en ozonisant de l'air complètement pur par du phosphore humide (A. R. Leeds) quand l'eau s'évapore (Freda) et quand du nitrate ferreux réagit sur du fer d'après l'équation:

$$4\,Fe(NO_3)_2 + 8\,H_2O + 11\,Fe = 4\,NH_4NO_3 + 5\,Fe_3O_4$$

La chaleur de formation est pour le sel solide 80,7 Cal. ($N_2 + O_3 + H_4 = NH_4NO_3$).

Quand on déshydrate l'azotate d'ammonium la température monte d'abord régulièrement jusqu'à 35,67° puis passe par un minimum à 34,96° et remonte de nouveau, mais les températures qu'on atteint alors sont un peu plus basses que les précédentes. Des températures analogues caractéristiques ont été trouvées quand on chauffe à environ 86° et 125° et quand on refroidit à 82,5° et 124°. Ces températures sont dues au changement de la structure cristalline, celles de 35° et 125° sont accompagnées d'une augmentation de volume tandis qu'à la température de 85° correspond une contraction. La chaleur de transformation (Uebergangswärme) est à

31°	5,02 cal
82,5°	5,33 cal
124°	11,86 cal.

La chaleur spécifique moyenne est entre

0° et 31°	0,407
31° et 82,5°	0,355
82,5° et 124°	0,426

En moyenne on a trouvé 0,43 (Tollinger).

Les dégagements de chaleur qui accompagnent les differentes transformations explosives sont:

Transformation	Dégagement de chaleur
$N_2O + 2\,H_2O$ (liquide)	+ 29,5 Cal.
$N_2 + O + 2\,H_2O$ (liquide)	+ 50,1 Cal.
$N\,^3/_2 + {}^1/_2\,NO_2 + 2\,H_2O$ (liquide)	+ 48,8 Cal.
$N + NO + 2\,H_2$ (liquide)	+ 28,5 Cal.
$^2/_5\,HNO_3 + {}^4/_5\,N_2 + {}^9/_5\,H_2O$ (liquide)	+ 53,0 Cal.
$^2/_3\,N_2 + {}^1/_3\,N_2O_3 + {}^6/_3\,H_2O$	+ 23,3 Cal.

A 100° 0,072 o/o de NH_4NO_3 sont décomposés.

État physique	t	$\wedge$
solide	44°	$0{,}108.10^{-6}$
»	100°	$0{,}212.10^{-4}$
»	130°	$0{,}352.10^{-3}$
liquide	154°	0,324
»	188°	0,479
»	200°	0,401

t = température

$\wedge$ = Conductivité électrique (exprimée en inverse d'ohms et rapport 1 cm^3 de substance).

La solution aqueuse d'azotate d'ammonium est réduite par du fer métallique.

$$2\,NH_4NO_3 + Fe = Fe(NO_3)_2 + 2\,NH_3 + H_2.$$

L'hydrogène n'est pas mis en liberté, mais sert à réduire NH_4NO_3. Cela a lieu partiellement jusqu'à ce qu'il se dégage de l'azote libre, une partie forme des produits intermédiaires comme de l'azotite d'ammonium et de l'hypazotite d'ammonium.

Sels acides :

1) NH_4NO_3. $2\,HNO_3$ est obtenu selon Ditte en diluant le sel neutre fondu dans de l'acide azotique monohydraté. Il cristallise en prismes allongés qui s'enchevêtrent en croissant et qui fondent à 18° et se décomposent à 20° en dégagant une faible quantité de gaz.

2) NH_4NO_3. HNO_3. On obtient ce sel en faisant digérer NH_4NO_3. $2\,HNO_3$ avec de l'azotate d'ammonium neutre. Il se forme des aiguilles fines moins enchevêtrées que les prismes de NH_4NO^3. $2\,HNO^3$, et dont le point de fusion est 9°.

Sels basiques :

Le sel neutre absorbe vivement à toutes les températures à partir de — 15° à 25° de l'ammoniac, en se liquéfiant. La composition du liquide obtenu varie suivant la température ; au-dessus de 28° il se solidifie en dégageant de l'ammoniac.

La quantité d'ammoniac absorbé a déjà été indiquée. La composition à — 10° correspond p. ex. à la formule $NH_4NO_3 + 2NH_3$. Ce liquide ne se congéle pas dans un mélange de glace et de chlorure de sodium. Le poids spécifique est 1,5. Ce liquide est très employé pour la préparation de l'ammoniaque liquide. Le produit solide obtenu en chauffant à 28,5° correspond à la formule $NH_4NO_3 + NH_3$. On a ensuite reconnu les combinaisons $2HNO_3$, $5NH_3$ et HNO_3, $4NH_3$ quand la tension du gaz environnant reste la même. $2HNO_3$, $5NH_3$ est solide à — 22°, mais commence à cette température à se liquéfier, le liquide obtenu est très mobile. Pendant la fusion on distingue des lames minces rhomboïdales qui assemblées forment la masse solide. Le sel fondu présente le phénomène de la surfusion, en refroidissant il reste d'abord visqueux et se solidifie seulement à — 30° en lames translucides.

HNO_3, $4NH_3$ se solidifie seulement à — 55°. Agité à l'état liquide avec du sel neutre pulverisé on peut le transformer en la combinaison décrite précédemment. D'après E. Divers et Kuriloff le liquide n'est qu'une solution de ce sel dans de l'ammoniaque liquide dans différentes proportions. Sur la combinaison mentionée les acides phosphorique et chromique n'agissent pas avec grande énergie, mais ils se combinent avec NH_3. L'iode se dissout comme dans l'ammoniaque liquide; par l'action du brome il se dégage de l'azote. Les sels de plomb, le sulfate, le chlorure, l'iodure et l'oxyde y compris, ainsi que le chlorure de platine se dissolvent en donnant des combinaisons de l'ammoniaque. Quand on verse sur les cristaux de HNO_3, $4NH_3$ une solution de chlorure de platine et de l'acétate d'éthyle sans mélanger, ce sel prend la forme cristalline du chloroplatinate d'ammonium (Pseudomorphose).

III.

Propriétés et analyses du salpêtre de Norvège.

($Ca(NO_3)_2$)

Le salpêtre de Norvège est préparé en neutralisant par la chaux l'acide azotique obtenu à l'aide de l'électricité à partir de l'azote atmosphérique. Il en résulte un produit technique qui peut être employé comme engrais. Pour l'industrie chimique le salpêtre de Norvège ne représente qu'un produit intermédiaire où la chaux, simple support de l'acide azotique, en facilite l'expédition. Comme engrais il présente des désavantages, si on le compare au salpêtre du Chili; il se réduit en poussière et sa teneur en N est moindre. Mais Wagner a démontré que $Ca(NO_3)_2$ a surpassé l'effet de $NaNO_3$ dans certaines sortes de terre et que cela est dû à la teneur en chaux. Le salpêtre de Norvège demande de grands frais d'emballage et de transport, car il est hygroscopique. C'est pour cela que pour introduire ce nouvel engrais sur le marché, on le vend moins cher que le salpêtre du Chili, évalué d'après sa teneur en azote. Comme le salpêtre de Norvège présente beaucoup d'avantages techniques et chimiques en tant matière première pour la fabrication de l'acide azotique, il est préférable au salpêtre du Chili.

1. Analyse du salpêtre de Norvège.

$Fe(OH)^3 = 0{,}8\,\%$
$CaO = 37{,}8\,\%$
$N = 13{,}4\,\%$.

2. En diluant le salpêtre de Norvège dans de l'eau froide ou chaude, il reste un résidu noir vert qui est très difficile à filtrer et qui est principalement de l'hydroxyde de fer. Quand on acidule avec de l'acide azotique une partie du résidu se dissout aisément. Il reste un résidu noir qui est facile à filtrer. L'analyse qualitative du filtrat nous montre qu'il contient: Fe, Ca, Mg, HNO_2 (traces) HNO_3, HCl (traces).

Le salpêtre de Norvège contient aussi du nitrate basique: $Ca(OH).NO_3$. Ce corps constitue les 0,5% du produit. C'est aussi lui qui fixe de l'acide carbonique. On peut neutraliser la solution avec de l'acide carbonique ou de l'acide azotique. Quand on neutralise avec de l'acide carbonique, il faut le faire avant de filtrer; quand on neutralise avec de l'acide azotique après avoir éliminé le résidu insoluble. Pour faciliter la filtration, on mélange au résidu floconneux et visqueux un corps inerte p. ex. du plâtre très fin, de la chaux etc. Le filtrat est pur et ne contient plus de fer.

Quand on ajoute HNO_3, il se dégage de l'acide carbonique surtout dans le salpêtre vieux et mal emmagasiné. $Ca(NO_3)_2$ attire et fixe non seulement l'eau, mais aussi l'acide carbonique. Après un essai il fut constaté, qu'après avoir séparé par filtration le résidu insoluble, il fallait 3 gr d'acide azotique à 25% pour neutraliser 323 gr de salpêtre de Norvège.

Pour 323 gr de $Ca(NO_3)_2$ il faut 3 gr de HNO_3 (25%)
$CaOH\ NO_3$ nécessite 1 HNO_3
ou pour 119 gr de $Ca(NO^3)_2$ 63 gr de HNO_3
et 3 gr HNO_3 (25%) = 0,75 de HNO_3

$$x = \frac{119.\ 0{,}75}{63} = 1{,}42$$

323 gr de salpêtre contiennent 1,42 gr de nitrate de calcium basique.

3. Analyse de $Ca(NO_3)_2$.

A) Dosage du fer.

a) Substance pesée: 0,7224 gr
b) „ „ : 1,0459 gr
a) Fe_2O_3 calciné: 0,0040 gr
donc 0,55%
b) Fe_2O_3 calciné: 0,0063 gr
donc 0,60%

0,55 gr de Fe_2O_3 correspondent à 0,74095 gr de $Fe(OH)_3$
0,60 gr de Fe_2O_3 „ „ 0,80602 gr de $Fe(OH)_3$

B) Dosage du calcium.

a) Substance pesée: 0,7224 gr
b) „ „ : 1,0459 gr
a) Ca O calcine: 0,2734 gr
donc 37,846 %
b) Ca O calciné: 0,3953 gr
donc 37,795 %

C) Dosage du résidu insoluble dans H_2O.

a) Substance pesée: 2,582 gr
Résidu: 0,0862 gr
donc 3,34 %
b) Substance pesée: 3,694 gr
Résidu: 0,1145 gr
donc 3,102 %

D) Dosage du résidu insoluble dans H Cl.

a) Substance pesée: 0,9644 gr
Résidu: 0,0111 gr
donc 1,15 %
b) Substance pesée: 0,9733 gr
Résidu: 0,0116 gr
donc 1,21 %

E) Dosage du magnésium.

a) Substance pesée: 0,5481 gr
$Mg_2P_2O_7$ calciné: 0,0053 gr
donc 0,96686 %
correspond à 0,35 % de Mg O, à 1,29 % $Mg(NO_3)_2$
b) Substance pesée: 0,6710 gr
$Mg_2P_2O_7$ calciné: 0,0062 gr
donc 0,924 %
correspond à 0,33 % de Mg O, à 1,23 % de $Mg(NO_3)_2$

F) Dosage de l'azote.

Réduction de HNO_3 par le zinc et la limaille de fer.

a) Substance pesée: 0,5959 gr
H_2SO_4 norm. employé: 20 cm^3
Retitré avec KOH norm. employé: 14,5 cm^3
5,5 cm^3 de $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 = 0,093 de NH_3
= 0,077 de N
donc 12,853 % de N

b) Substance pesée: 0,3495 gr
$\frac{n}{1}$ H_2 SO_4: 15 cm³
$\frac{n}{1}$ KOH: 11,7 cm³
3,3 $\frac{n}{1}$ H_2 SO_4 = 0,056 de NH_3
= 0,046 de N
donc 13,228% de N

c) Substance pesée: 0,3244 gr
$\frac{n}{1}$ H_2 SO_4: 10 cm³
$\frac{n}{1}$ KOH: 6,95 cm³
3,05 cm³ $\frac{n}{1}$ H_2 SO_4 = 0,051 de NH_3
= 0,042 de N
donc 13,172% de N

d) Substance pesée: 0,3372 gr
$\frac{n}{1}$ H_2 SO_4: 10 cm³
$\frac{n}{1}$ KOH: 6,8 cm³
3,2 cm³ $\frac{n}{1}$ H_2 SO_4 = 0,054 de NH_3
= 0,044 de N
donc 13,283% de N

IV.

Essais de préparations de $NH_4 NO_3$ avec $Ca (NO_3)_2$.

1. Employé: $Ca (NO_3)_2$ avec 13,35 % de N = 78,3 % de $Ca (NO_3)_2$.

$(NH_4)_2 SO_4$ avec 20,76 % de N = 98 % de $(NH_4)_2 SO_4$

$(NH_4)_2 SO_4 + Ca (NO_3)_2 = 2 NH_4 NO_3 + Ca SO_4$.

On dissout 6,56 kg de salpêtre de Norvège dans 3 litres d'eau, on filtre les impuretés à la trompe. La filtration est lente. Cela est dû à la présence de $Fe (OH_3)$. Après avoir séparé le residu, on chauffe le filtrat à l'ébullition et le verse dans la solution de sulfate d'ammonium. Il se forme $Ca SO_4$ et $NH_4 NO_3$. En analysant l'azotate d'ammonium obtenu, on trouve qu'il contient $Ca SO_4$.

2. 0,1052 kg de sulfate d'ammonium sont dissouts dans 0,150 litres d'eau.

0,164 kg de salpêtre de Norvège sont dissouts dans 0,075 litres d'eau.

a) Les dissolutions concentrées bouillantes sont mélangées sans être filtré: Il se forme $Ca SO_4$ qui a une teinte grise.

b) On mélange les dissolutions filtrées, le sulfate de calcium obtenu est blanc.

Analyse de l'azotate d'ammonium obtenu:

A) Dosage du calcium:

a) Substance pesée: 1,5412 gr
Ca O calciné: 0,0280 gr
donc 1,81 % de Ca O
ce qui correspond à 1,29 % de Ca
à 4,41 % de $Ca SO_4$

b) Substance pesée: 1,3174 gr
Ca O calciné: 0,0231 gr
donc 1,75 % de Ca O
ce qui correspond à 1,25 % de Ca
à 4,26 % de $Ca SO_4$

B) Dosage de SO_4.

a) Substance pesée : 0,466 gr
Ba SO_4 calciné : 0,0585 gr
donc 5,16 % de SO_4

b) Substance pesée : 0,635 gr
Ba SO_4 calciné : 0,085 gr
donc 5,50 % de SO_4.

Essai de solubilité de Ca SO_4 dans une solution d'azotate d'ammonium, telle elle est obtenue par la transformation de $(NH_4)_2$ SO_4 et Ca $(NO_3)_2$.

D'après le Chem. Kalender 100 parties d'eau dissolvent vers 16° 106 parties de NH_4 NO_3. Pour l'essai nous avons dissout 105,25 gr de sulfate d'ammonium dans 150 cm^3 d'eau, et 164,00 gr de salpêtre de Norwège dans 75 cm^3 d'eau soit au total dans 225 cm^3 de solvant.

On sépare le sulfate de calcium dans la solution d'azotate d'ammonium qui à été concentrée au paravant par cristallisation fractionnée.

L'analyse de l'azotate d'ammonium après une cristallisation fractionnée a donné les résulats suivants.

Dosage du calcium :
a) Substance pesée : 1,2372 gr
Ca O calciné : 0,0044 gr
donc 0,35 % de Ca O
ce qui correspond à 0,25 % de Ca
b) Substance pesée : 1,2491 gr
Ca O calciné : 0,0050 gr
donc 0,40 % de Ca O
ce qui correspond à 0,28 % de Ca
Dosage SO_4 :
a) Substance pesée : 1,0921 gr
Ba SO_4 calciné : 0,1089 gr
SO_4 : 4,10 %
b) Substance pesée : 1,1961 gr
Ba SO_4 calciné : 0,1135 gr
SO_4 : 3,90 %
Moyenne : 4,004 % de SO_4.
Dosage de H_2O :

a) Substance pesée: 1,1081 gr
Perte de poids: 0,0160 gr
H_2O: 1,44 %

b) Substance pesée: 1,2115 gr
Perte de poids: 0,0154 gr
H_2O: 1,27 %

Moyenne: 1,35 % de H_2O.

Analyse du sulfate d'ammonium employé.

Dosage de SO_4:

a) Substance pesée: 0,3859 gr
Ba SO_4 calciné: 0,6774 gr
ce qui correspond à 0,38352 gr de $(NH_4)_2$ SO_4
SO_4: 72,24 %
$(NH_4)_2$ SO_4: 99,38 %

b) Substance pesée: 0,3589 gr
Ba SO_4 calciné: 0,6318 gr
ce qui correspond à 0,3577 gr de $(NH_4)_2$ SO_4
SO_4: 72,44 %
$(NH_4)_2$ SO_4: 99,66 %

Dosage de H_2O:

a) Substance pesée: 0,7478 gr
Perte de poids: 0,0015 gr
H_2O: 0,20 %

b) Substance pesée: 0,8494 gr
Perte de poids: 0,0017 gr
H_2O: 0,20 %

3) Essai de préparation de l'azotate d'ammonium en partant du salpêtre de Norwège, de l'ammoniaque gazeux et de l'acide carbonique.

Le salpêtre de Norvège fond de 35° à 40° dans son eau de cristallisation et forme une pâte fluide. On observe pas de modifications en introduisant NH_3 et CO_2. Une solution de Ca $(NO_3)_2$ très concentrée (131 gr de Ca $(NO_3)_2$ dans 60 cm^3 de H_2O) se transforme très lentement à froid, plus rapidement à chaud. Mais la transformation n'était pas complète quoique le courant d'acide carbonique et d'ammoniac ait été prolongé pendant 4 heures. Quand

CO_2 a été introduit dans la solution chaude, la filtration s'effectue plus rapidement.

4) Dans 150 gr d'ammoniaque (à 25 %) on dissout 236 gr de Ca $(NO_3)_2$ et on fait passer le courant de CO_2 d'abord à froid, ensuite à chaud. Il se forme Ca CO_3 et NH_4 NO_3, mais la transformation n'est pas complète; même sous une pression supérieure à une atmosphère et en faisant passer le courant de CO_2 pendant 2 heures et demie, on eut une transformation complète.

5. On dissout 131 gr de Ca$(NO_3)_2$ dans 150 gr d'eau, on ajoute 100 cm de NH_3 (25%) et on fait passer le courant de CO_2 d'abord à froid, puis à chaud jusqu'à saturation complète. Tout l'ammoniaque se fixe. On verse de nouveau 20 cm^3 d'ammoniaque à 25% et on continue le courant de CO_2 jusqu'à saturation complète; on répéte encore deux fois ces opérations. A ce moment le CO_2 n'est plus absorbé et l'odeur d'ammoniaque n'a pas disparu. Le précipité qui se dépose est bien cristallisé et filtre bien. Cette série d'opérations dure 5—6 heures. La solution de salpêtre de Norvège à été filtré avant d'être employé.

6. On fait passer à froid un courant de gaz carbonique dans une solution de 131 gr de Ca$(NO_3)_2$ dans 90 cm^3 d'ammoniaque à 25%. On a pu constater que l'absorption était assez rapide; chauffant au bain-marie, on constate que vers 60° l'absorption se ralentit et cesse à 71°. La durée de l'essai est de une heure et demie.

7. Détermination du rendement en NH_4 NO_3.

262 gr de Ca$(NO_3)_2$ sont dissous dans 180 cm^3 d'ammoniaque à 25% et on fait passer CO_2 à froid. Peu à peu la température s'élève. L'opération dure de 1 heure et demie à 2 heures. On filtre et évapore le filtrat siccité dans une capsule pesée. Le filtre est lavé avec 200 cm^3 d'eau chaude qu'on recueille dans une capsule et qu'on évapore également.

NH_4 NO_3 dans le filtrat I	78 gr
NH_4 NO_3 „ „ „ II	51 gr
	129 gr
donc	65%

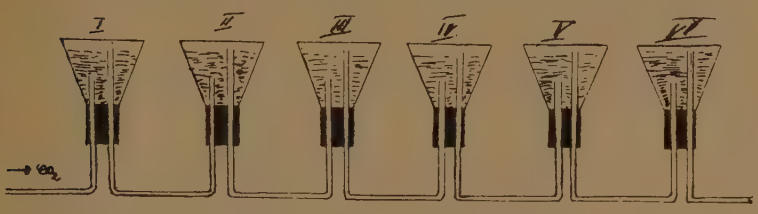
Le rendement est encore trop faible. Ayant fait plusieurs prises d'essai pour constater la fin de l'opération, il y a lieu d'en tenir compte.

8. 131 gr de $Ca(NO_3)_2$ sont chauffés au bain-marie. Le salpêtre fond bientôt dans son eau de cristallisition. A 70° on introduit de l'ammoniac jusqu'à saturation complète, puis de l'acide carbonique. On introduit de nouveau NH_3 et CO_2, mais il n'y a plus d'absorption. La transformation n'est pas complète, dans le filtrat il reste encore beaucoup de calcium.

9. On dissout dans de l'eau froide 262 gr de $Ca(NO_3)_2$ (à 78 % de $Ca(NO_3)_2$ = 13,35 d'azote) et on y ajoute 180 cm^3 d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz déclairage (contenant 25 % d'ammoniaque). La dissolution s'eflectue rapidement. On fait passer un courant de CO_2. L'absorption est d'abord lente et le tube d'admission se bouche. Peu à peu le liquide s'échauffe, l'absorption devient rapide, mais la température ne s'élève pas au-dessus de 70°. Il faut que le liquide soit agité. Une augmentation de pression diminue la durée de l'absorption. (Brassage mécanique de la substance dans des autoclaves). Quand l'absorption a cessé et quand la solution est refroidie une prise d'essai dans le filtrat montre des traces de calcium et de magnésium. On élimine l'ammoniaque par un courant d'air ou en faisant le vide au-dessus de la solution.

10. On dissout 131 gr de $Ca(NO_3)_2$ dans 100 gr d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage (22,1 %) chauffé à environ 50°. On introduit ensuite de l'acide carbonique jusqu'à saturation complète ce qui dure à peu près une heure et demie. La température s'élève pendant l'expérience. Après saturation la solution a absorbé 27 gr d'acide carbonique. Le tout est chauffé sur un bain-marie à 70°, puis à 80°, à 90° pour chasser l'ammoniaque en excès et décomposer le carbonate d'ammonium qui a pu se former au cours de l'opération. Le filtrat ne contient ni ammoniaque ni acide carbonique en excès. Il ne contient que des traces de calcium et un peu de magnésium.

11. Essai avec de l'acide carbonique technique.



Pour cet essai nous avons employé des éléments (I—VI, pour rendement de 100 gr). Dans chaque élément on avait introduit 100 cm^3 d'ammoniaque provenant du gaz d'éclairage, puis 131 gr de salpêtre de Norvège. L'essai a montré que

1) quand tous les éléments ont été chargés de $Ca(NO_3)_2$ et d'ammoniaque, il ne se dégage plus de CO_2 de l'élément VI, mais seulement de l'ammoniaque.

2) quand les premiers éléments (1—3) sont chargés de $Ca(NO_3)_2$ et d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage, il ne se dégage pas de NH_3 de VI, mais de l'acide carbonique. Les éléments IV—VI ayant été emplis d'une solution concentrée de $Ca(NO_3)_2$, les résultats de cet essai n'était pas satisfaisants.

12. a) Quand on emploie des vases d'absorption dont la partie inférieure est conique et qu'on fait passer CO_2, la solution est si bien mélangée qu'un agitateur mécanique n'est pas nécessaire.

Employé: 6 éléments (1—3: éléments de travail, 4—6: éléments filtres) pour rendement de 50 gr de NH_4NO_3.

Éléments I—III: 65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$.

50 cm^3 d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage.

Éléments IV—VI: 65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$.

On peut observer que la pression des éléments I—III, surtout à la fin quand le poids spécifique du liquide accroit, devient si grande que la pression de la colonne d'eau du gazomètre contenant CO_2 ne suffit pas pour faire passer l'acide carbonique à travers la batterie. C'est pour

cela que nous avons recommencé l'opération avec un élément de travail (65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$ et 50 cm^3 d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage) et deux éléments filtres (65,5 gr $Ca(NO_3)_2$ humecté avec H_2O). Au commencement, il ne s'echappait pas de NH_3 du dernier élément ; quand l'élément de travail s'échauffe, il ne se dégage que des traces d'ammoniac du dernier élément. Le gaz sortant de 3 éléments filtres était exempt d'ammoniac, même si le courant de gaz était très rapide. En employant deux éléments de travail et trois éléments filtres les gaz qui sortent du dernier élément ne contiennent plus d'ammoniac et l'élévation de température dans les éléments de travail est faible quand on emploie de l'acide carbonique à 30 % ou 50 %. Après 3 heures de fonctionnement les éléments de travail contiennent encore une assez grande quantité de chaux soluble. On chauffe le premier élément de travail au bain-marie à 65° et on le maintient à cette température pendant une heure. L'élément contient encore de petites quantités de chaux soluble. On termine la réaction en saturant avec de l'acide carbonique concentré.

b) Employé : 3 éléments de travail et trois éléments filtres pour rendement de 50 gr.

Élément de travail 1 :

65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$ + 60 cm^3 d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage.

Éléments de travail 2 et 3 :

65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$ + 50 cm^3 d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage.

Éléments filtres 4,5 et 6 :

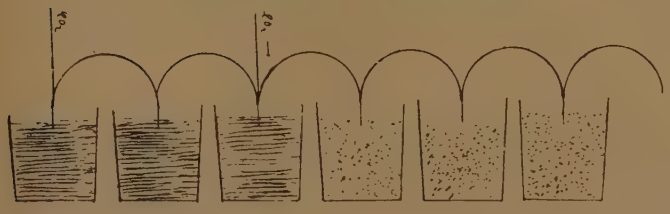
65,5 gr de $Ca(NO_3)_2$ + 10 cm^3 de H_2O.

Emploi de CO_2 à 50 %.

Élément de travail 1 : Pendant l'opération on chauffe cet élément à environ 60°. Les gaz qui s'échappent ne contiennent que des traces de NH_3. Très bonne utilisation de CO^2. On remarque bientôt dans l'élément 1 la formation de $Ca\,CO_3$. Quand CO_2 a passé pendant un certain temps les gaz qui s'échappent ne contiennent plus de NH_3.

Dans les dispositions d'éléments A et B on dispose les éléments fraîchement préparés au commencement de la série, la batterie étant terminée par les trois éléments filtres.

Disposition des éléments A.

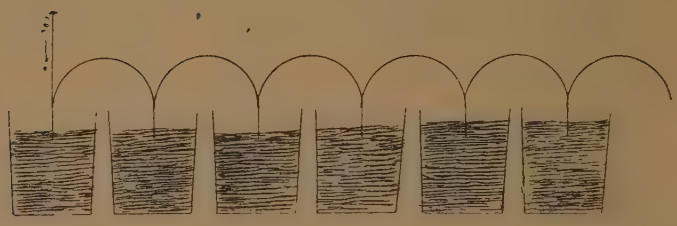


I.	1	2	3	4	5	6
II.	6	1	2	3	4	5
III.	5	6	1	2	3	4
IV.	4	5	6	1	2	3
V.	3	4	5	6	1	2
VI.	2	3	4	5	6	1
I.	1	2	3	4	5	6

Le courant de CO_2 est partagé. On emploie 3 éléments de travail et 3 éléments filtres. Une moitié de CO_2 entre dans l'élément 1, l'autre moitié par l'élément 3 (1 est l'élément de travail récemment préparé). Quand 3 est saturé, on interrompt le courant de CO_2. On vide l'élément et on le remplit de $Ca(NO_3)_2$ humide. 3 est donc devenu un élément filtre. Dans l'élément 6 on verse de l'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage et le place comme premier élément de travail. Cette méthode est bonne et on pouvait constater que les gaz sortant du dernier élément de la série ne contenait pas d'ammoniac.

Un second essai a montré que le partage de CO_2 n'est pas nécessaire. L'opération a donc été recommencée d'après la disposition d'éléments B.

Disposition des éléments B.



I.	1	2	3	4	5	6
II.	6	1	2	3	4	5
III.	5	6	1	2	3	4
IV.	4	5	6	1	2	3
V.	3	4	5	6	1	2
VI.	2	3	4	5	6	1
I.	1	2	3	4	5	6

Le courant de CO_2 n'est pas partagé. Après avoir introduit pendant une heure CO_2, l'élément 6 est rangé et après 2 heures l'élément 5. Après 3 heures les gaz qui s'échappent et qui au début contenaient encore des traces de NH_3 en sont exempt.

L'élément 1 est analysé après 3 heures: On trouve des traces de Ca. La saturation est presque complète. Pour obtenir une saturation complète, on sature avec de l'acide carbonique à chaud dans une autoclave.

13. Préparation de $NH_4\ NO_3$ en employant de l'acide carbonique concentré et des autoclaves.

Rendement 100 gr. Durée de l'opération 1 heure et demie. L'opération terminée on filtre à 60° à la trompe. Quantité du filtrat 100 cm^3. La précipité est lavé avec 350 cm^3 de H_2O. Après l'évaporation du filtrat nous obtenons 52 gr de $NH_4\ NO_3$, par l'évaporation de l'eau de lavage 42 gr, donc 94 %. Le produit obtenu est exempt de Ca, mais il contient des traces de Mg. Le précipité filtré à la trompe pesait 130 gr, après dessication 60 gr. La filtration à la trompe ainsi que le lavage s'effectuent rapidement.

14. Dans les éléments on verse une solution de salpêtre de Norvège: 131 gr de $Ca(NO_3)_2$ dans 50 cm^3 de H_2O. De plus on emploie un ballon, dans lequel il y a des eaux ammoniacales et où l'on fait passer l'acide carbonique. Le principe de l'opération est le suivant:

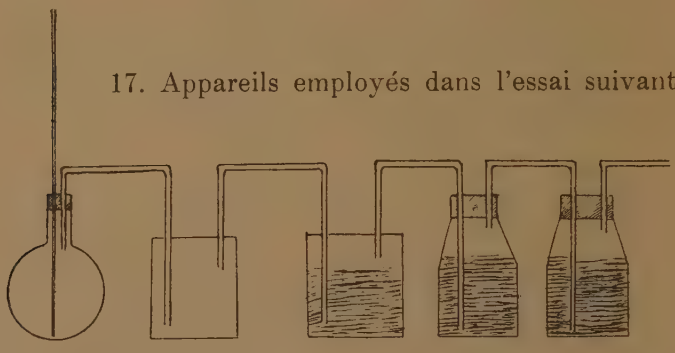
On introduit de l'acide carbonique à la température ordinaire dans le ballon, il se forme $(NH_4)_2\ CO_3$ qui obstrue les conduits. C'est pour cela qu'on maintient la température à 60°. L'opération nous montre que par le chauffage il y a momentanément un excès d'ammoniaque. Cause des pertes d'NH_3 de ce procédé.

15. Pour cet essai on range une série d'éléments: 3 éléments de travail, 3 éléments filtres pour rendement de 700 gr. L'acide carbonique employé était à 50 o/o. Dans l'élément 1 on verse 770 gr d'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage, donc un excès d'environ 100 gr. Les autres éléments sont remplis de la quantité nécessaire de $Ca(NO_3)_2$. On humecte avec 75 cm^3 d'eau et fait passer le courant de CO_2. Aprés une heure on verse dans l'élément III 700 cm^3 d'ammoniaque. Après avoir fait passer 200 litres de CO_2, on interrompt le courant et on laisse reposer pendant 2 heures. La température de l'élément 1 monte à environ 45°. On introduit de nouveau de l'acide carbonique et on chauffe l'élément 1 au bain marie à 55—58°. Le courant de de CO_2 a été prolongé pendant 6 heures à cette température. Pendant ce temps les éléments 1 et 2 avaient été précipités, vidés, rechargés avec $Ca(NO_3)_2$ et rangés à la fin de la série comme éléments filtres. Dans les éléments 4 et 5 on avait versé 700 cm^3 d'ammoniaque. La durée totale de l'opération était 25 heures. La précipitation des éléments 1, 2, 3 était complète, celle de l'élément 4 presque complète et celles des éléments 5 et 6 à moitié. En tout on a dû employé 1400 l de CO_2 à 50 o/o.

16. On filtre la lessive ammoniacale de $Ca(NO_3)_2$ et la sature avec de l'acide carbonique concentré dans un autoclave. L'opération ne dure que 20 minutes. Le précipité est essoré et séché. Il posséde une teinte rose et

présente un aspect pulvérulent, avec de l'huile de lin il couvre le verre. Le carbonate de calcium ne contient pas de fer, donc la teinte rose provient probablement de substances organiques. Il est aussi très pur et ne contient que des traces de magnésie.

17. Appareils employés dans l'essai suivant.



Eaux de lavage du gaz d'éclairage. | Vide | Na OH conc. | Solution concentrée de $Ca(NO_3)_2$ (131 gr dans 80 H_2O)

En chauffant les eaux d'épuration du gaz d'éclairage, il distille de l'NH_3, des matières goudronneuses etc. La dissolution de $Ca(NO_3)_2$ absorbe vivement NH_3. Après $^1/_4$ heure quand la distillation a commencée on verse de la soude caustique dans les eaux d'épuration, afin de mettre tout l'NH_3 en liberté. La distillation terminée on sature les éléments avec de l'acide carbonique afin de précipiter le calcium sous forme de $CaCO_3$. Après filtration à la trompe le carbonate de calcium est séché. Il différe de $CaCO_3$ obtenue dans l'essai 16 en ce qu'il n'est pas pulvérulent, mais grenu et de couleur blanche. L'opération dure une heure et demie. L'eau ammoniacale employé n'avait pas été filtré.

18. Pour cet essai et les suivants nous avons employé un vase à precipitation en fer blanc. Dans le fond on place deux disques de procelaine ou de fer blanc percés de trous afin de mieux diviser le courant d'acide carbonique. La consommation de CO_2 en employant le vase à précipitation sans disques était de 1600 litres tandis qu'avec les disques elle est abaissée à 1100 litres. Les trous ne se bouchent pas, mais sur les espaces entre les trous il se

dépose du précipité qui retient de la solution de $Ca(NO_3)_2$ non transformée. La température s'élève à 37—38°. Durée: 12 heures. L'acide carbonique employé était à 30 %. Le vase à précipitation avait été construit pour un rendement de 1 kilo et était étamé à l'intérieur.

19. Le tube servant à l'introduction de l'acide carbonique est soudé, à environ 0,5 cm du bord on fait percé 8 trous de 3 mm de diamètre.

Consommation de CO_2: 1400 l à 30 %
Température maximum: 34—36°.

En arrêtant le courant de CO_2 les trous se bouchent. Dans la solution de NH_4NO_3 une analyse nous fit constater la présence d'étain et de fer. L'étamage du vase à précipitation et du tube d'introduction avait été partiellement dissout.

Nous fîmes d'autres essais pour savoir de quelle manière se comporte l'étain, le zinc, le fer forgé, la fonte etc.

Résultats: Perte de poids

1. de l'étain	0,008 %
2. du zinc	12,7 %
3. du fer forgé	0,009 %
4. de la fonte	0 %
5. de l'aluminium	0,0313 %
6. du plomb	0,0836 %

20. Au tube d'introduction on soude un entonnoir.

Consommation de CO_2 (30 %): 1600 l.

21. a) Essai avec de la lessive de $Ca(NO_3)_2$ filtrée. On applique à l'extrémité du tube qui sert à l'introduction de CO_2 un morceau de toile. Le gaz est finement divisé.

Consommation de CO_2 (30 %): 950 l.

b) Avec de la lessive non filtrée.

Le courant de CO_2 est partagé comme en a).

Consommation de CO_2 (30 %): 1300 l.

22. La solution de $Ca(NO_3)_2$ filtrée est traitée par CO_2. Le courant de CO_2 n'est pas divisé. Le vase à précipitation ressemble à celui employé dans les derniers essais avec cette différence qu'il est en aluminium.

Consommation de CO_2 (30 %): 1200 l.

23. De l'acide carbonique (à 30 %) est indroduit dans la lessive ammoniacale filtrée contenue dans un vase à précipitation en fer, chauffé au bain marie à 40—50°. L'acide carbonique est divisé par passage à travers un morceau de toile.

Consommation de CO_2 (30 %) 600 l.

En employant la lessive ammoniacale non filtrée et en introduisant CO_2 sans diviser le courant la consommation en CO_2 à 30 % s'élève a 1000 l.

24. a) Solution de $Ca(NO_3)_2$ filtrée:

On dissout 1310 gr de $Ca(NO_3)_2$ dans 800 cm^3 d'eau et on filtre. Dans cette solution on introduit de l'ammoniac jusqu'à saturation compléte, en refroidissant. On laisse ensuite reposer. Il se forme un précipité gélatineux qui est filtré.

Poids du précipité 1,7986 gr.

Le filtrat est saturé par de l'acide carbonique technique jusqu'à précipitation de $CaCO_3$. La consommation d'acide carbonique à 30 % était 900 l. On filtre ensuite le précipité, on séche et on pèse.

Poids de $CaCO_3$ 347 gr.

Recherche de Al et Mg dans $CaCO_3$: Présence de Mg.

Le filtrat est évaporé. L'azotate d'ammonium obtenu est séché et pesé.

Poids 559 gr

Analyse de NH_4NO_3: Traces de Mg et Al.

b) Solution de $Ca(NO_3)_2$ filtrée.

On prend 1 litre de solution de la même teneur qu'en a), on ajoute 80 cm^3 de peroxyde d'hydrogène et environ $^1/_{10}$ de la quantité d'ammoniaque nécessaire pour la transformation. On laisse reposer. Le précipité qui se forme est filtré.

Poids du précipité: 1,1750 gr

Le filtrat est ensuite saturé avec la quantité nécessaire d'ammoniaque puis avec CO_2, jusqu'à précipitation complète de $CaCO_3$.

Consommation de CO_2 (30 %) 700 l.

Le précipité est filtré, pesé et séché.

Poids de $CaCO_3$: 377 gr

Analyse de $CaCO_3$: Al et Mg sont présents.

On évapore le filtrat et séche NH_4NO_3 obtenu.

Poids de NH_4NO_3 : 575 gr

Analyse de NH_4NO_3 : Al et Mg sont présents.

V.

Résultat des expériences et méthode de préparation de $NH_4 NO_3$.

Après un certain nombre d'expériences, on a pu constater ce qui suit. On obtient une transformation rapide et complète de $Ca(NO_3)_2$, CO_2 et NH_3 en dissolvant le salpêtre de Norvège dans de l'ammoniaque et en introduisant l'acide carbonique à chaud dans une autoclave à basse pression et en agitant continuellement. La température (optimum) était 50° à 60°, l'absorption de CO_2 diminue quand la température s'élève et cesse complétement à 70°. La transformation s'effectue plus rapidement quand la lessive de $Ca(NO_3)_2$ est filtrée. NH_3 doit être en excès. Pour la solution de $Ca(NO_3)_2$ le mieux est d'employer une solution aqueuse d'ammoniaque à 25%. En employant de l'acide carbonique technique (30%) il faut utiliser une colonne ouverte. Les vases de décomposition (éléments) sont montés en série conformément au but et au principe du contre courant, de manière que l'acide carbonique soit toujours introduit dans l'élément où la saturation et la précipitation est presque complète et que les derniers éléments de la série soient toujours ceux qui contiennent la lessive de $Ca(NO_3)_2$ ammoniacale fraîche. Comme filtre pour l'ammoniaque entrainé on se sert exclusivement d'une solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2$ ou de HNO_3. Les transformations sont quantitatives et assez rapide. L'utilisation de CO_2 est très complète. Un inconvénient est que les conduits s'engorgent facilement.

L'agitation continuelle et la grande division du courant de CO_2 sont d'une grande importance pour la durée de l'opération. Généralement il suffit d'employer des récipients à fond conique pour la décomposition et d'introduire le courant de gaz par le fond. Dans ce cas il suffit d'un simple tube d'arrivée de diamètre convenable. Il est vrai que la durée de la précipitation est réduite de

beaucoup quand le courant de CO_2 et finement divisé par l'interposition au fond des vases de décomposition d'un ou deux disques percés de trous ou d'une enveloppe de toile à l'extrémité du tube abducteur. Mais l'avantage de ces modifications est compensé par les risques d'engorgement des tuyaux.

Les différences entre les opérations successives sont indiqués dans la classification suivante en vue d'établir une comparaison entre les résultats obtenus. Comme la vitesse du courant de CO_2 était toujours la même (0,025 l/sec) le pourcentage de la consommation théorique nécessaire donne en même temps une indication relative à la durée de la précipitation.

1. Lessive non filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Tube abducteur ordinaire.
   Consommation de CO_2 : 310 %.

2. Lessive filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Tube abducteur ordinaire.
   Consommation de CO_2 : 275 %.

3. Lessive filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Expérience faite par l'interposition d'un panier en osier.
   Consommation de CO_2 : 270 %.

4. Lessive filtrée, acide carbonique à 30 %. Tube abducteur ordinaire, mais vase à précipitation avec disques percés de trous.
   Consommation de CO_2 : 205 %.

5. Lessive filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Tube abducteur avec division du courant gazeux par un morceau de toile.
   Consommation de CO_2 : 165 %.

6. Lessive filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Vase à précipitation chauffé au bain marie à 40—50°. Tube abducteur ordinaire.
   Consommation de CO_2 : 180 %.

7. Lessive filtrée, acide carbonique technique à 30 %. Vase à précipitation chauffé au bain marie à 40—50°. Extrémité du tube abducteur recouvert d'une toile.
   Consommation de CO_2 : 105 %.

Les essais ont été faits dans une colonne ouverte et dans des vases à précipitation coniques pour rendement de 1 kilo d'azotate d'ammonium.

Le choix du métal constituant les appareils joue un rôle important, l'azotate d'ammonium attaquant différents métaux. La fonte, l'aluminium et l'étain se sont montrés suffisamment résistant, l'aluminium en particulier semble présenter toutes les qualités nécessaires, car il se recouvre rapidement d'une mince couche protectrice d'oxyde d'aluminium. Pour le rendement de notre procédé l'utilisation du carbonate de calcium précipité est important. Si l'on précipite à chaud, on obtient le carbonate de calcium très fin mou au toucher qui si l'on a employé de la lessive filtrée possède une teinte légèrement rougeâtre. Cette teinte n'est pas dus à la présence de fer, mais à des matières organiques susceptibles d'être détruites par addition de peroxyde hydrogène. On obtient alors du carbonate de calcium blanc qui peut être employé dans les fabriques de papier et dans la peinture.

VI

Pourquoi $Ca(NO_3)_2$ et une solution aqueuse d'ammoniaque ont été employés pour les expériences?

1. NH_3. L'ammoniaque obtenu à partir de la houille se vendant comme ammoniaque brut et concentré était le moins cher et le sera encore pendant longtemps. Pour avoir de l'ammoniaque pur, l'ammoniaque brute nécessite une purification complète qui en augmente le prix de revient. Toutefois étant donné les grandes quantités utilisées et malgré le coût de la purification le prix de l'ammoniaque ainsi obtenu reste très inférieur à celui de l'ammoniaque préparé par toute autre procédé.

Avec l'ammoniaque brut on prépare aussi le sulfate d'ammonium et le chlorure d'ammonium. Le sulfate d'ammonium est un produit terminal prêt à la vente et pour cela grévé de frais divers d'ordre technique et commercial quoique sa préparation soit simple et son écoulement assuré. Il faut tout de même que l'industrie de l'azote tienne compte de la pureté du produit. Le chlorure d'ammonium est trop cher pour entrer en consideration. Aussi les prix de l'ammoniaque synthétique sont très élevés et il se présente aussi des difficultés de fabrication. Cela est relatif aussi bien aux produits obtenus directement qu'aux produits obtenus indirectement par le cyanamide de calcium. La fabrication d'ammoniaque avec l'azoture d'aluminium (Serpek) est lié à la fabrication de l'aluminium.

2. HNO_3. Encore aujourd'hui une grande partie de l'acide azotique est obtenu en partant du salpêtre du Chili. La plus grande concurrence est due à l'acide azotique de Norvège qui est obtenu à l'aide de l'électricité par l'oxydation de l'air. Une partie de cet acide est consommé sur place pour la fabrication de combinaisons

azotiques. Ces combinaisons sont des produits terminaux comme l'azotate d'ammonium ou des produits bruts et intermédiaires comme le salpêtre de Norvège $Ca(NO_3)_2$. Ce salpêtre est obtenue en saturant l'acide azotique par de la chaux. On obtient de cette manière un produit technique qui peut être employé comme engrais, mais qui n'est pour l'industrie chimique qu'un produit intermédiaire. Dans les Pays-Rhénans le procédé de Häusser a fait beaucoup parler de lui. D'après Häusser on obtient de l'acide azotique en partant des gaz d'échappement des moteurs à gaz. Mais il est évident qu'une fabrique ne brûlera pas de combustible uniquement pour obtenir de l'acide azotique. Cependant il s'agit d'un produit terminal qui pourrait influencer le marché du salpêtre, mais pas les industries qui peuvent employer les produits azotiques bruts comme $Ca(NO_3)_2$.

D'après le procédé de Müntz et Lainé on ajoute dans de la tourbe après addition de chaux des germes de bactéries nitrifiantes, ensuite on l'imbibe avec une solution de sulfate d'ammonium. La production de salpêtre avec de la tourbe à l'aide des bactéries paraît avoir peu de chance de succès parce que comme matière première on emploie le sulfate d'ammonium qui est déjà grévé de frais de fabrication.

Ostwald fait passer un courant d'air et d'ammoniaque à 300° sur un catalyseur (platine, iridium, rhodium etc.). La fabrication dépendra des prix de revient. Même si les résultats répondent aux attentes, le procédé n'est pas destiné à augmenter la production de produits azotiques. On ne peut que transformer l'azote obtenu sous forme d'ammoniaque en autres combinaisons de l'azote.

Pour obtenir de l'acide azotique et des nitrates on électrolyse de l'ammoniaque à 10 % en présence d'oxyde de cuivre qui à été ajouté à l'ammoniaque à l'état de nitrate. Le rendement est environ 70 %.

Il résulte donc que la matière première la meilleur marché pour NH_3 est l'ammoniaque provenant de la fabrication du gaz d'éclairage, la matière première la meilleur marché pour HNO_3 est le salpêtre de Norvège $Ca(NO_3)_2$.

On peut aussi considérer que 100 kilos de $NH_4 NO_3$ reviennent en comptant seulement les matières premières (calculé en marks selon les prix avant la guerre):

1. Du sulfate d'ammonium et du salpêtre de Norvège à . . . . . 49,— Mk.
2. Du sulfate d'ammonium et du salpêtre du Chili à . . . . . 48,— Mk.
3. De l'ammoniaque et de l'acide azotique à 58,— Mk.
4. De l'ammoniaque, du salpêtre de Norvège et de l'acide carbonique (30 kilos à 0,70 Mk) à . . . . . 42,60 Mk.

VII.

Bulletins du marché.

Dans cette partie nous indiquons quelques chiffres sur la production, consommation et sur les prix des principaux produits azotiques.

Consommation totale de l'Allemagne en 1912 de salpêtre

du Chili	1 062 290 t

Compte Rendu de la Ammoniakverkaufsvereinigung, Hambourg.

Production universelle de sulfate d'ammonium (1912)	1 331 000 t
De cette quantité ont fabriqué	
la France	69 000 t
l'Allemagne	492 000 t
l'Angleterre	379 000 t
les Etats-Unis	151 000 t
la Belgique	50 000 t
l'Italie	15 000 t
Consommation totale de l'Allemagne	425 000 t

Producteurs de Ca CN_2.

Nom	Endroit	Ca CN_2 20 %	
		1912 en t	prob. 1913 en t
Société des Produits Azotés	Notre Dame de Briançon (Savoie)	7500	7500
Société des Produits Azotés	Martigny (Suisse)	7000	12000
Bayrische Stickstoffwerke	Trostberg (Bavière)	15000	15000
Actiengesellschaft für Stickstoffdünger . .	Westerregeln-Knappsack	15000	45000

Nom	Endroit	Ca C N_2 20 % 1912 en t	Ca C N_2 20 % prob 1913 en t
North Western Cyanami de Comp.	Odda (Norvège)	24000	52000
North Western Cyanami de Comp.	Ally (Suède)	15000	15000
North Western Cyanami de Comp.	Meraker (Suède)	—	12000
Stockholm Superphosphate	Johannisfors (Suède)	—	15000
Sta per la fabricatione di prodotti azotati .	Terni (Perugia, Italie)	24000	24000
Société Piémontaise de carbure de calcium .	St. Marcel (Italie)	3500	3500
Société anonyma per la utilizazione della force idrauliche della Dalmatia	Sebenice (Dalmatie)	5000	5000
Société anonyma per la utilizazione della force idrauliche della Dalmatia	Almissa (Dalmatie)	—	—
Amer. Cyanamide Comp.	Niagara Falls (Ontovia)	24000	24000

Endroit	Nom	Ca C N_2 20 % 1912 en t	Ca C N_2 20 % prob. 1913 en t
Amer. Cyanamide Comp.	Albama	—	24000
Nipon — Tisso — Hiryokabushiki Kaisha. . (Engrais azotés)	Osaka (Japon)	12000	12000

Prix du salpêtre du Chili et du sulfate d'ammonium à partir du mois de janvier au mois de novembre 1913.

A. Les prix du salpêtre du Chili sont C. i. f. Hambourg sur la base de 95 % de salpêtre, donc 15 % d'azote.

B. Les prix du sulfate d'ammonium sont sur la base de 25 % de sulfate avec 20,75 % d'azote, rendu en gare à Wanne.

Noté le	Salpêtre du Chili Prix par 100 kilos en Mk.	
	de salpêtre	d'azote
14. I. 13.	22,50	146,50
28. I. 13.	23,50	153,00
14. II. 13.	23,75	154,50
28. II. 13.	24,00	156,50
11. III. 13.	24,10	157,00
4. IV. 13.	23,75	154,50
11. IV. 13.	23,50	153,00
22. IV. 13.	23,25	151,50
16. V. 13.	21,50	140,00
30. V. 13.	21,50	140,00
13. VI. 13.	22,00	143,50
27. VI. 13.	20,50	134,00
25. VII. 13.	19,75	128,70
8. VIII. 13.	20,25	132,00
22. VIII. 13.	20,25	132,00
5. IX. 13.	20,70	135,00
16. IX. 13.	20,75	135,50
17. X. 13.	20,50	134,50
18. XI. 13.	20,50	134,50
Moyenne	21,92	142,72

Noté le	Sulfate d'ammonium Prix pour 100 kilos en Mk.	
	de sulfate	d'azote
14. I. 13.	29,00	142,50
28. I. 13.	29,00	142.50
14. II. 13.	29,00	142,50
28. II. 13.	29,00	142,50
11. III. 13.	29,25	143,50
4. IV. 13.	29,25	143,50

Noté le	Salpêtre du Chili Prix par 100 kilos en Mk.	
	de salpêtre	d'azote
11. IV. 13.	29,25	143,50
22. IV. 13.	29,25	143,50
16. V. 13.	29,00	142,50
30. V. 13.	29,00	142,50
13. VI. 13.	28,75	140,80
27. VI. 13.	29.00	142,50
25. VII. 13.	28,50	139,50
8. VIII. 13.	28,75	140,80
22. VIII. 13.	28.50	139,50
5. IX. 13.	28,75	140,80
16. IX. 13.	28,50	139,50
17. X. 13.	28,50	139,50
18. XI. 13.	28.50	139,50
Moyenne	28,50	141,60

Prix pour le salpêtre de Norvège.
Noté par M. A. Blum,
Hambourg.

Les prix se comprennent C. i. f. Hambourg, Fût incl. (Calcul du poids sans l'emballage). Base: 13% de N.

Noté le	Prix p 100 kilos en Mk.	
	de salpêtre de Norvège	d'azote
6. VI. 13.	17,65	145,50
13. VI. 13.	17,60	145,20
20. VI. 13.	17,60	145,20
27. VI. 13.	17,60	145,20
4. VII. 13.	17,60	145,20
11. VII. 13.	17,60	145,20
18. VII. 13	17,60	145,20
25. VII. 13.	17,60	145,20
1. VIII. 13.	17,75	146,40

Compte rendu de Gebr. Pfaff
Hambourg, le 24. I. 13.

Le salpêtre de Norvège coûte 138,— Mk. les 100 kilo d'azote netto, réservoir en fer inclus. C. i. f. Rotterdam ou Anvers.

Compte rendu de la Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger, Kalkstickstoff und Ammonsulfat.

4. IV. 1913.

Le cyanamide de calcium coûte en l'achetant par 200 quintaux:

Sorte A: 17—22% d'azote
1,18 M p. kilo d'azote

Sorte B: 15—16% d'azote
1,21 M p. kilo d'azote

Prix pour l'acide azotique.

Compte rendu de Jacobowitz et Sichel, Hannovre.

Les prix s'entendent pour des ballons (empruntés) d'acide nitrique rendu en gare à Dessau:

Noté le	Concentration: 30° Bé Prix pour 100 kg.		Concentration: 40° Bé Prix pour 100 kg.		Concentration: 48° Bé Prix pour 100 kg.	
	d'acide	d'azote	d'acide	d'azote	d'acide	d'azote
20. 5. 13.	—	—	—	—	49,50	239,00
24. 7. 13.	—	—	22,50	191,50	28,50	207,00
6. 9. 13.	15,00	162,50	22,00	187,00	29,00	211,00

Production mondiale de $Ca(NO_3)_2$ en t.

1912	51 700
1913	73 000
1914	75 000

Production mondiale de $Ca\,CN_2$ en t.

1911	52 000
1912	95 000
1913	139 000
1914	209 000

Production mondiale en sulfate d'ammonium

	France	Angleterre	Etats-Unis	Allemagne	Autres pays	Total
1912	69100	394226	149700	492000	151400	1256426
1913	75400	438932	176900	549000	172000	1412232
1914	?	427756	166014	500000	200000	(1213770)

D'après ces bulletins HNO_3 est le plus cher produit azoté, le prix variant de 162,50—239,— Mk, ensuite vient le salpêtre du Chili avec un prix de revient 130—157 Mk, le sulfate d'ammonium avec un prix de 139 à 143 Mk, le salpêtre de Norvège avec un prix de 135 Mk, le cyanamide de calcium avec un prix de 118 à 121 Mk. Le cyanamide de calcium ne peut être employer directement. Le prix de $Ca(NO_3)_2$ est très stable. D'après une communication le prix pour 1 kilo d'azote serait pour grandes fournitures 1,35 Mk. C. i. f. port d'importation. Le salpêtre de Norvège est donc le produit le moins cher.

VIII.

Calcul d'une fabrique d'azotate d'ammonium.

(Calculer selon les prix avant la guerre en Mark).

Supposé:

1. Notre procédé: Ammoniaque, salpêtre de Norvège, acide carbonique.
2. Achat d'ammoniaque à 30% à 127 Mk les 100 kilo d'azote.
3. Salpêtre de Norvège avec teneur en azote 13,5% à 135 Mk les 100 kilo d'azote.

Matière première pour 100 kg d'azotate.

Salpêtre de Norvège	23,60	Mk
Ammoniaque	21,99	„
Pierre à chaux 75 kg à 6 Mk la tonne	0,45	„
Coke 8,7 kg à 1,50 Mk le quintal	0,12	„
	46,16	Mk
Emballage	1,—	„
Totale	47,16	Mk

Gages

Supposé:
4000 kg de production quotidienne
10 heures de travail

10 ouvriers à 0,50 Mk p. heure	50,—	Mk
La nuit un ouvrier à 0,65Mk l'heure (14 heures de travail la nuit)	9,—	„
	59,—	Mk
Pour 100 kg d'azotate	1,48	„

Force motrice et chauffage

25 H. P. à 0,10 Mk par heure vapeur pour le chauffage incl. 12 heures de travail	30,—	Mk
pendant 14 heures vapeur pour chauffage	10,—	„
Huile, filasse, materiel d'éclairage etc. p. jour (somme globale)	10,—	„
	50,—	Mk
Pour 100 kg d'azotate	1,25	„

Amortissement et frais du premier établissement.

Appareils et machines	60 000	Mk
Machine à vapeur / Chaudière	5 000	„
Installation d'éclairage	2 000	„
Transmissions, conduites, Chauffage	3 000	„
Appareils pour transport de matériel dans l'usine, rails	7 000	„
	77 000	Mk
Terrain	12 000	„
Bâtiments		
Bâtiment de fabrique	20 000	„
Machinerie, maçonnerie pour la chaudière, fondations, cheminée	12 000	„
Magasin pour matières premières et accessoires	10 000	„
Tanks	6 000	„
Dépot de pierre à chaux, de chaux	3 000	„
Habitation, bureau, laboratoire	10 000	„
Clôture et chemin	1 000	„
	62 000	Mk
Machines I	77 000	„
Bâtiments II	62 000	„
Terrain	12 000	„
	151 000	Mk
Imprévu 10%	15 100	„
	166 100	Mk
Amortissement		
Poste I 12% =	9 200	Mk
„ II 3% =	1 860	„
„ III 0%	—	
	11 060	Mk
Intêrets de la somme totale à 5%	8 250	„
	19 310	Mk

Pour 100 kg d'azotate en comptant

300 jour de travail $\frac{19\,310 \quad 100}{1\,200\,000} =$ 1,67 „

Frais généraux		
Direction	6 000	,,
Chimiste	2 500	,,
Personnel de bureau	2 000	,,
Frais pour l'administration de la fabrique	5 000	,,
	15 500	Mk
Imprévu	2 000	,,
	17 500	Mk
Pour 100 kg d'azotate	1,42	,,
Frais de transport		
1580000 kg de salpêtre de Norvège à 0,50 Mk (maximum) p. 100 kg	7 900	,,
850 000 kg de NH_3 à 0,20 Mk p. 100 kg	1 700	,,
900 000 kg de pierre à chaux	3 600	,,
	13 200	Mk
Pour 100 kg d'azotate	1,10	,,
100 kilo d'azotate d'ammonium pris à la fabrique, em ballage compris coûtent :		
Matières premières	47,16	Mk
Gages	1,48	,,
Force motrice, chauffage, éclairage	1,25	,,
Amortissement et intêrets	1,67	,,
Frais généraux	1,42	,,
Frais de transport	1,10	,,
	54,08	Mk
Pertes de fabrication 1%	0,54	,,
Frais totale	54,62	Mk
Sous-produits		
pour 1 200 000 kg d'azotate		
Chaux calciné 500 000 kg à 120 Mk pour 10 000 kg	6 000	Mk
Carbonate de calcium précipité 750 000 kg à (minimum) 120 Mk p. 10 000 kg	9 000	,,
	15 000	Mk
Pour 100 kg d'azotate	1,25	,,
Prix net pour 100 kg d'azotate	54,62	,,
Bénéfice sur la vente des sous-produits	1,25	,,
Prix de revient net pour 100 kg de $NH_4 NO_3$	53,37	Mk

IX.

Conclusion et résumé.

L'azotate d'ammonium étant une matière première importante pour les industries des explosifs de sûreté, la pyrotechnie, pour les mélanges réfrigérants et enfin comme engrais, nous avons cru intéressant de rechercher pour ce produit assez cher et très demandé une préparation simple et économique, à laquelle nous sommes arrivés après la série d'essais que nous venons de mentionner.

Cette méthode consiste à transformer le nitrate de chaux, produit intermédiaire de l'industrie chimique, en nitrate d'ammonium par l'action directe du gaz carbonique technique en présence d'ammoniaque brut. Les sous-produits obtenus sont de la chaux et du carbonate de calcium. Par rapport à sa pureté le carbonate de calcium peut être employé directement dans la peinture et l'industrie du papier.

Cette réaction simple et ne nécessitant qu'un matériel peu coûteux est presque quantitative. Le prix de revient est considérablement abaissé et les matières explosives préparées en utilisant l'azotate d'ammonium obtenu par notre procédé ne diffèrent aucunement de celles qui avaient été fabriquées par tout autre procédé.

Bibliographie.

Arnold, Ammoniak und Ammoniakpräparate.
Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.
Berthelot, Compt. Rend.
Bellati M. et Romanese, Ann. Phys.
Riedermann, Centralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Landwirtschaftsbetrieb.
Chem. News.
Comey's A. M. Dictionary of Chemical Solubilities.
Chief Alkali Inspector's Reports of the Local Governement Board.
Coppet, de, Ann. chim. phys.
Caro, Nikod. Die Stickstoffrage in Deutschland.
Dammer, Anorganische Chemie.
Debbits H. C. Ber. 5.
Ditte, Compt. Rend.
Ditte, Ann. chim. phys.
Divers, E. Chem-News.
Divers, E. Zeitschrift fur angewandte Chemie.
Escales, Ammonsalpetersprengstoffe.
Fischer, Handbuch der chem. Technologie.
Freda. P. Annuaria della Scuola d'agric. di Portici.
Grossmann J. Das Ammoniak und seine Verbindungen.
Gmelin, Handbook of Chemistry.
Huyhes and O'Conners, Gas and Gasworks.
Harris, Compt. Rend.
Journ. Soc Chim. Ind.
Korthright, Journ. chim. phys.
Korthright, Chem. Zentralblatt.
Kuriloff, Zeitschrift f. phys. Chem.
Kayser E., Berichte und Versuche.
Kœnig Ad. Über die Oxydation des Stickstoffs.
Landolt-Börnstein, Chem. phys Tabellen.
Lunge und Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks.
Lepel F. v. Die Bindung des admosphärischen Stickstoffs.
Lunge, Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige.
Leeds A. R. Chem. News.
Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas.
Marie, Manipulations d'électrochimie.
Muspratt, Encyklopädisches Wörterbuch der technischen Chemie.
Mémorial poud. salp.
Nenburger Al. Die Verwertung des Luftstickstoffes Zeitschr. für ang. Chem.
Pohl, Wien. Akad. Berichte.
Pickering S, Chem. News.

Rüdorff, Bericht d. deutschen chem. Gesellschaft.
Roscœ Schorlemer's Chemie.
Rabius W. Krit. Betrachtungen zur voraussichtlichen Lösung der Stickstoffrage.
Schultz G. Die Chemie des Steinkohlenteers.
Spiegel Leop. Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen.
Smith W. Journ. Soc. Chim. Ind.
Schröder W. v. Zeitschrift f. analytische Chemie.
Tollinger J. Wien. Akad. Berichte.
Troost L. Compt. Rend.
Thiele Ottomar, Die moderne Salpeterfrage.
Ullmann Encyclopädie der technischen Chemie.
Watt's Dictionary of Chemistry.
Veley's Chem. Soc.
Weber C. O. Journ. Soc. Chim. Ind.
Winckelmann, Ann. Phys.
Wichelhaus, Vorlesungen über chemische Technologie.
Wagner P. Technische Rundschau.

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Dissociation électrolytique et applications.

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 31 Mai 1920
Le doyen de la Faculté des Sciences
E. BATAILLON.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 31 Mai 1920
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
S. CHARLÉTY